

85

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Juli 2006 (13.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/072496 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08G 69/26 (2006.01) A61C 5/00 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual  
Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 - PB  
15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/055854

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. November 2005 (09.11.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 063 220.0  
29. Dezember 2004 (29.12.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474  
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMANN,  
Franz-Erich [DE/DE]; Reitacker 17, 48249 Dülmen (DE).  
WURSCHE, Roland [DE/DE]; Spiekerhof 20, 48249  
Dülmen (DE). HÄGER, Harald [DE/DE]; Brentanos-  
trasse 2, 63579 Freigericht (DE). BOLLMANN, Sonja  
[DE/DE]; Plaggenheide 2, 45721 Haltern am See (DE).  
ALTING, Kirsten [DE/DE]; Gasselstiege 40, 48159  
Münster (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSPARENT MOULDING COMPOUND

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE FORMMASSE

(57) Abstract: The invention relates to the use of a moulding compound which contains upto at least 50 wt.-% of a copolyamide which is made of the following monomer combination: a) 65-99 mol-% of an essentially equimolar mixture of an aliphatically unbranched diamine provided with 6-18 C-atoms and an aliphatically unbranched dicarboxylic acid provided with 6-18 C-atoms. The mixture which is made of the diamine and the dicarboxylic acid contains an average of 8-12 C-atoms, and b) 1-35 mol-% of an essentially equimolar mixture made of a cycloaliphatic diamine provided with 8-20 C-atoms and a dicarboxylic acid having 6-18 C-atoms. The invention also relates to the use of said moulding compound for producing a printable or printed article, for example an upper covering of a ski.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Formmasse, die zu mindestens (50) Gew.-% ein Copolyamid enthält, das aus folgender Monomerkombination aufgebaut ist: a) (65) bis (99) Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem aliphatischen unverzweigten Diamin mit (6) bis (18) C-Atomen und einer aliphatischen unverzweigten Dicarbonsäure mit 6 bis (18) C-Atomen, wobei das Gemisch aus Diamin und Dicarbonsäure im Mittel (8) bis (12) C-Atome enthält, sowie b) (1) bis (35) Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem cycloaliphatischen Diamin mit (8) bis (20) C-Atomen und einer Dicarbonsäure mit (6) bis (18) C-Atomen, zur Herstellung eines bedruckbaren oder bedruckten Artikels, beispielsweise eines Skioberbelags.

WO 2006/072496 A1

**Transparente Formmasse**

Gegenstand der Erfindung ist eine transparente Formmasse aus einem Copolyamid, die sich zur Herstellung transparenter, bedruckbarer Artikel eignet. Die Artikel sind beispielsweise Folien  
5 und insbesondere Ski- oder Snowboard-Oberbeläge.

Das Gebrauchsmuster DE 295 19 867 U1 beschreibt eine dekorierbare Folie aus einem Copolyamid, das aus den Monomereinheiten Laurinlactam sowie Caprolactam und/oder Hexamethyldiamin/Dicarbonsäure aufgebaut ist. Derartige Copolyamide sind zwar im  
10 allgemeinen transparent und sie sind auch gut dekorierbar, allerdings treten bei der Herstellung von Formteilen oder Folien aus solchen Copolyamiden durch Extrusion immer wieder Probleme auf. Insbesondere bilden sich Beläge am Spritzguss- oder Extrusionswerkzeug oder an den Abzugswalzen, die eine häufige Unterbrechung der Produktion wegen der nötigen Reinigungsarbeiten verursachen. Darüber hinaus ist die Wärmeformbeständigkeit derartiger  
15 Folien unzureichend, weshalb beim Dekorieren mittels Sublimations- oder Thermodiffusionsdruck die Gefahr der Verformung besteht. Man muss daher bei niedrigerer Temperatur dekorieren, als bei diesen Verfahren eigentlich wünschenswert wäre.

Im Artikel von M. Beyer und J. Lohmar, Kunststoffe 90 (2000) 1, S. 98 – 101 werden  
20 Beispiele für bedruckbare Folien aus PA12-Formmassen angegeben. Derartige Folien weisen jedoch die gleichen Nachteile im Hinblick auf Belagsbildung und zu geringe Wärmeformbeständigkeit auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand insbesondere darin, eine Formmasse zur  
25 Verfügung zu stellen, die einerseits eine ausreichende Kristallinität besitzt, um eine ausreichende Spannungsrisssbeständigkeit zu erzielen, die andererseits aber trotzdem ausreichend transparent ist. Eine ausreichende Spannungsrisssbeständigkeit ist nicht nur von Bedeutung, wenn die daraus gefertigten Folien oder Formteile zusätzlich bzw. alternativ auch im Siebdruck oder Offsetdruck dekoriert werden sollen, sondern auch im späteren Gebrauch,  
30 wenn die Fertigteile mit alkoholbasierten Reinigungsmitteln bearbeitet werden. Die Transparenz muss soweit gegeben sein, dass bei einer Folie ein ausreichend konturscharfes

Hinterdrucken möglich ist. Darüber hinaus sollte die Formmasse bei der Verarbeitung zumindest zu einer deutlich verringerten Belagsbildung Anlass geben. Eine wesentlicher Aspekt der zugrundeliegenden Aufgabe bestand auch darin, dass eine Polyamidformmasse zur Verfügung gestellt werden sollte, die zu Artikeln wie Formteilen oder Folien verarbeitet werden kann, welche auch mittels Thermodiffusions- oder Sublimationsdruck gut bedruckbar sind. Diese thermischen Druckverfahren bedingen häufig eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit der Folien oder Formteile. Bei den hier in Betracht kommenden Formmassen korreliert die Wärmeformbeständigkeit mit dem Kristallitschmelzpunkt  $T_m$ ; für diese thermischen Druckverfahren ist ein  $T_m$  von mindestens 180 °C wünschenswert. Zu niedrige Wärmeformbeständigkeiten äußern sich in Verzug oder Deformation der zu bedruckenden Folien oder Formteile. Absenkung der Sublimationstemperatur beeinträchtigt hingegen Kontrast und Konturenschärfe des Druckbildes, da die Farbe nicht mehr tief genug in die Folie eindringt. Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass die sonstigen Verarbeitungseigenschaften, wie die fest anhaftende Verklebung zum Untergrund, z. B. dem Skikörper, oder die Hinterspritzbarkeit, nicht durch oberflächliche, nicht eindiffundierte Farbreste beeinträchtigt werden dürfen.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe gelöst werden durch die Verwendung einer Formmasse, die zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-%, 80 Gew.-% oder 90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% ein nachfolgend beschriebenes Copolyamid enthält, zur Herstellung eines bedruckbaren oder bedruckten Artikels.

Gegenstand der Erfindung sind auch die aus dieser Formmasse hergestellten Artikel.

25

Das erfindungsgemäß verwendbare Copolyamid ist aus folgender Monomerkombination aufgebaut:

a) 65 bis 99 Mol.-%, bevorzugt 75 bis 98 Mol.-%, besonders bevorzugt 80 bis 97 Mol.-% und insbesondere bevorzugt 85 bis 96 Mol.-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem aliphatischen unverzweigten Diamin und einer aliphatischen unverzweigten Dicarbonsäure, wobei das Gemisch gegebenenfalls als Salz vorliegt und darüber hinaus

30

Diamin und Dicarbonsäure bei der Berechnung der Zusammensetzung jeweils einzeln gezählt werden,

mit der Einschränkung, dass das Gemisch aus Diamin und Dicarbonsäure im Mittel 8 bis 12 C-Atome und bevorzugt 9 bis 11 C-Atome pro Monomer enthält;

- 5 b) 1 bis 35 Mol-%, bevorzugt 2 bis 25 Mol-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Mol-% und insbesondere bevorzugt 4 bis 15 Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem cycloaliphatischen Diamin und einer Dicarbonsäure.

Das lineare unverzweigte Diamin, das unter a) eingesetzt wird, besitzt in der Regel 6 bis 18 C-  
10 Atome; beispielsweise sind hier 1.6-Hexamethyldiamin, 1.8-Octamethyldiamin, 1.9-Nonamethyldiamin, 1.10-Decamethyldiamin und 1.12-Dodecamethyldiamin geeignet.

Die lineare unverzweigte Dicarbonsäure, die unter a) eingesetzt wird, besitzt ebenfalls in der Regel 6 bis 18 C-Atome; geeignet sind beispielsweise Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure,  
15 Sebacinsäure, 1.12-Dodecandisäure, Brassylsäure und 1.14-Tetradecandisäure.

Bevorzugt sind die Kombinationen Hexamethyldiamin/1.12-Dodecandisäure, 1.10-Decamethyldiamin/Sebacinsäure, Hexamethyldiamin/Sebacinsäure und 1.10-Decamethyldiamin/1.12-Dodecandisäure.

20

Das cycloaliphatische Diamin, das unter b) eingesetzt wird, besitzt in der Regel 8 bis 24 C-Atome. Geeignet sind beispielsweise 1.4- oder 1.3-Bis(aminomethyl)hexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylpropan sowie Isophorondiamin.

25

Die Dicarbonsäure, die unter b) eingesetzt wird, kann aus der gleichen Gruppe ausgewählt werden wie diejenige, die unter a) eingesetzt wird. Beide Dicarbonsäuren können identisch oder verschieden sein. Es kann jedoch auch jede andere Dicarbonsäure mit vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen eingesetzt werden, beispielsweise 2-Methylpentandisäure, Isophthalsäure oder  
30 Cyclohexan-1.4-dicarbonsäure.

Zur Herstellung des Copolyamids können anstelle von Dicarbonsäuren und Diaminen selbstverständlich auch deren polyamidbildende Derivate eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das Copolyamid einen Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  im Bereich von 180 – 220 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 185 – 210 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 190 – 200 °C. Weiterhin beträgt die Schmelzenthalpie des Copolyamids bevorzugt mindestens 30 J/g, besonders bevorzugt mindestens 45 J/g und insbesondere bevorzugt mindestens 55 J/g.  $T_m$  und Schmelzenthalpie werden durch DDK gemäß ISO 11357 in der 2. Aufheizkurve mit einer Heizrate von 20 K/mm bestimmt. Den zum Erreichen des Zielwerts erforderlichen Anteil des Monomergemisches gemäß b) kann der Fachmann durch wenige Handversuche leicht ermitteln.

Im allgemeinen besitzt das Copolyamid eine relative Lösungsviskosität  $\eta_{rel}$ , gemessen an einer 0,5-gewichtsprozentigen Lösung in m-Kresol bei 23 °C gemäß ISO 307, von etwa 1,5 bis etwa 2,5, bevorzugt von etwa 1,7 bis etwa 2,2 und besonders bevorzugt von etwa 1,8 bis etwa 2,1. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Schmelzeviskosität, gemessen in einem mechanischen Spektrometer (Kegel-Platte) nach ASTM D4440 bei 240 °C und einer Scherrate von 100 s<sup>-1</sup>, 250 bis 10 000 Pas, bevorzugt 350 bis 8 000 Pas und besonders bevorzugt 500 bis 5 000 Pas.

20

Die Formmasse kann optional folgende weitere Komponenten enthalten:

- andere Polymere wie z. B. ein Homopolyamid, das bevorzugt aus der gemäß a) verwendeten Monomerenkombination zusammengesetzt ist, oder ein Polyamid-Elastomer, dessen Polyamidanteil ebenfalls bevorzugt aus der gemäß a) verwendeten Monomerenkombination zusammengesetzt ist, sowie
- übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in den für Polyamidformmassen üblichen Mengen, beispielsweise Stabilisatoren, Gleitmittel, Farbstoffe oder Nucleierungsmittel.

Diese Formmasse kann zur Herstellung von Artikeln wie Formteilen oder Folien verwendet werden, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind. Die Folien haben in einer bevorzugten

Ausführungsform eine Dicke von 0,02 bis 1 mm, besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,8 mm, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,6 mm und insbesondere bevorzugt von 0,2 bis 0,5 mm. Die Folie kann auch mehrschichtig ausgeführt sein, wobei folgende Ausführungsformen bevorzugt sind:

5

1. Die mehrschichtige Folie enthält eine weitere Schicht aus einer Polyamidelastomer-Formmasse, insbesondere eines Polyetheramids oder eines Polyetheresteramids, und vorzugsweise eines Polyetheramids oder Polyetheresteramids auf Basis eines linearen aliphatischen Diamins mit 6 bis 18 und bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, einer linearen  
10 aliphatischen oder einer aromatischen Dicarbonsäure mit 6 bis 18 und bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen und eines Polyethers mit mehr als durchschnittlich 2,3 C-Atomen pro Sauerstoffatom und einer zahlenmittleren Molmasse von 200 bis 2 000. Die Formmasse dieser Schicht kann weitere Blendkomponenten enthalten wie z. B. Polyacrylate oder Polyglutarimide mit Carboxyl- bzw. Carbonsäureanhydridgruppen oder Epoxidgruppen,  
15 einen funktionelle Gruppen enthaltenden Kautschuk und/oder ein Polyamid. Derartige Formmassen sind Stand der Technik; sie sind beispielsweise in der EP 1 329 481 A2 und der DE-OS 103 33 005 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Um eine gute Schichtenhaftung zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, wenn hier der Polyamidanteil des Polyamidelastomeren aus den gleichen Monomeren aufgebaut ist, wie  
20 sie im Copolyamid der anderen Schicht als Monomerkombination a) verwendet werden.
2. Die mehrschichtige Folie enthält eine weitere Schicht aus einer Formmasse auf Basis des gleichen oder eines ähnlichen Copolyamids und/oder eines Polyamids, das bevorzugt aus den gleichen Monomeren aufgebaut ist, wie sie im Copolyamid der anderen Schicht als  
25 Monomerkombination a) verwendet werden.
3. Die mehrschichtige Folie enthält eine Haftvermittlerschicht zur Anbindung an das Substrat oder zur Verbindung innerhalb des mehrschichtigen Folienaufbaus, beispielsweise ein mit Carboxyl- bzw. Säureanhydridgruppen oder mit Epoxidgruppen funktionalisiertes  
30 Polyolefin, ein Blend aus dem Material der untersten Schicht und dem Substratmaterial oder ein thermoplastisches Polyurethan.

Diese Ausführungsformen können auch miteinander kombiniert werden. In jedem Fall ist bevorzugt, dass die Schicht aus dem erfindungsgemäß verwendeten Copolyamid die Deckschicht bildet. Bei Bedarf, etwa bei erhöhten Anforderungen an die Kratzfestigkeit, kann  
5 diese Deckschicht gegebenenfalls noch mit einer Schutzschicht versehen sein, beispielsweise mit einem Klarlack auf Polyurethanbasis. Sie kann auch gegebenenfalls mit einer Montagefolie abgedeckt sein, die nach der Herstellung des Fertigteils abgezogen wird.

Die zweite, untenliegende Schicht oder, bei mehr als 2 Schichten, eine der untenliegenden  
10 Schichten kann farblos transparent, transparent eingefärbt oder auch deckend eingefärbt sein, um spezielle Designvarianten in Kombination mit der transparenten Deckschicht darstellen zu können. In solchen Fällen kann die transparente Deckschicht zusätzlich von der Oberseite her bedruckt werden.

15 Die Folien können beispielsweise als Schutzfolie gegen Verschmutzung, UV-Strahlung, Witterungseinflüsse, Chemikalien oder Abrieb verwendet werden, als Sperrfolie an Fahrzeugen, im Haushalt, an Böden, Tunnels, Zelten und Gebäuden oder als Dekorträger etwa für Oberbeläge von Sportgeräten, Innen- oder Außendekorationen an Kraftfahrzeugen, Booten, im Haushalt oder an Gebäuden. Diese Verwendungsmöglichkeiten gelten auch für  
20 Fälle, in denen die Formmasse deckend eingefärbt ist. Die stoffschlüssige Verbindung der Folie zum Substrat kann beispielsweise durch Verkleben, Verpressen, Laminieren, Coextrusion oder Hinterspritzen hergestellt werden. Zum Erreichen einer verbesserten Haftung kann die Folie zuvor beispielsweise beflammt oder mit einem Plasma behandelt werden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Folie als Oberbelag für Schneebretter aller Art, wie Skier oder Snowboards, verwendet.

Ein bekanntes Verfahren zur Ausführung von dekorierten Ski-Oberbelägen wird in der US 5 437 755 beschrieben. Gemäß diesem Verfahren wird der Ski nach dem sogenannten Monocoque-System hergestellt, wobei der Oberbelag zunächst aus zwei Kunststofffolien aufgebaut wird, von denen die äußere transparent und die innere opak (weiß) ist. Vor dem  
5 Zusammenkleben der beiden Folien und dem nachfolgenden Tiefziehen werden die Außenseite der transparenten Oberfolie und eine der späteren Kontaktflächen zwischen der transparenten Oberfolie und der opaken Unterfolie mit unterschiedlichen Dekorationen bedruckt. Als geeignete Kunststoffe für die Oberfolie werden Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS), Acrylnitril-Styrol-Copolymer (AS), thermoplastisches Polyurethan (TPU) und aliphatische  
10 Polyamide, besonders PA11 und PA12, angegeben. Nur für die vor äußeren Einflüssen geschützte und nicht in jedem Fall bedruckte Unterfolie werden neben Polyesteramiden, Polyetheramiden, modifizierten Polyolefinen und Styrol-Carbonsäureanhydrid-Copolymeren auch Copolyamide beschrieben. Die Verbindung des Oberbelags mit dem Ski oder Snowboard kann aber auch nach allen anderen bekannten Formgebungs- und Verklebungsverfahren  
15 erfolgen.

Wird erfindungsgemäß eine Monofolie verwendet, so ist diese transparent und wird vorzugsweise unterseitig bedruckt, wobei in diesem Fall ein weißer oder gegebenenfalls anders eingefärbter Kleber als optischer Hintergrund zum Verbinden der Folie mit dem Ski verwendet  
20 wird.

Wird eine coextrudierte Zweischichtfolie verwendet, so besteht diese vorzugsweise aus einer transparenten Oberschicht und einer weiß oder farbig pigmentierten Unterschicht als Hintergrund, wobei die Folie an der Oberseite bedruckt ist.

25

Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft illustriert.

#### Vergleichsbeispiel 1:

Es wurde ein Copolyamid aus 80 Mol-% Laurinlactam und 20 Mol-% Caprolactam eingesetzt.

30 Die relative Lösungsviskosität  $\eta_{\text{rel}}$  betrug 1,9.



Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde ein Copolyamid aus 80 Mol-% Laurinlactam und 20 Mol-% eines äquimolaren Gemisches aus Hexamethyldiamin und 1.12-Dodecandisäure mit einem  $\eta_{rel}$  von 1,89 eingesetzt.

5

Vergleichsbeispiel 3:

Es wurde ein Copolyamid aus 85 Mol-% Laurinlactam, 7,5 Mol-% Isophorondiamin und 7,5 Mol-% 1.12-Dodecandisäure mit einem  $\eta_{rel}$  von 1,85 eingesetzt.

10 Beispiel 1:

Zur Herstellung eines CoPA612/IPD12 (90 : 10) wurde ein 200 l-Rührautoklav mit folgenden Einsatzstoffen beschickt:

- 41,03 kg Hexamethyldiamin (als 68,5%ige wässrige Lösung),
  - 15 4,625 kg Isophorondiamin,
  - 62,80 kg 1.12-Dodecandisäure sowie
  - 19,2 g einer 50 %igen wässrigen Lösung von Hypophosphoriger Säure (entspricht 0,006 Gew.-%).
- 20 Die Einsatzstoffe wurden in einer Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen und unter Rühren im geschlossenen Autoklaven auf ca. 220 °C erhitzt, wobei sich ein Innendruck von ca. 20 bar einstellte. Dieser Innendruck wurde 2 Stunden beibehalten; danach wurde die Schmelze unter kontinuierlichem Entspannen auf Normaldruck weiter auf 280 °C aufgeheizt und danach 1,5
- 25 Stunden im Stickstoffstrom bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde weitere 3 Stunden Stickstoff über die Schmelze geleitet, bis anhand des Drehmoments kein weiterer Anstieg der Schmelzeviskosität mehr angezeigt wurde. Danach wurde die Schmelze mittels Zahnradpumpe ausgetragen und als Strang granuliert. Das Granulat wurde 24 Stunden unter Stickstoff bei 80 °C getrocknet.

Austrag: 85 kg

Das Produkt wies folgende Kennwerte auf:

Kristallitschmelzpunkt  $T_m$ : 195 °C

5 Relative Lösungsviskosität  $\eta_{rel}$ : 1,95

Beispiel 2:

Zur Herstellung eines CoPA612/IPD12 (80 : 20) wurde das Beispiel 1 mit folgenden Einwaagen wiederholt:

10

35,93 kg Hexamethyldiamin (68,5%ige wässrige Lösung),

9,111 kg Isophorondiamin,

61,85kg 1.12-Dodecandisäure sowie

19,3 g einer 50%igen wässrigen Lösung von hypophosphoriger Säure (entspr. 0,006

15

Gew.-%).

Austrag: 84,1 kg

Das Produkt zeigte folgende Kennwerte:

20 Kristallitschmelzpunkt  $T_m$ : 185 °C

Relative Lösungsviskosität  $\eta_{rel}$ : 1,93

Aus den Produkten der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurden Folien der Dicke 0,4 mm extrudiert und beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle  
25 dargestellt.

Bei den Formmassen mit schlechter Verarbeitbarkeit war durch die langsame Nachkristallisation ein starker Verzug bemerkbar. Die Bildung von Belägen an den Abzugswalzen wurde visuell verfolgt.

**Tabelle: Beurteilung der Formmassen**

Formmasse aus	Trans- parenz	Verarbeitbar- keit/Belags- bildung	Kristallit- schmelzpunkt $T_m$ [°C]	Kristallisations- temperatur (DDK) [°C]	Schmelz- enthalpie [J/g]
Vergleichsbeispiel 1	gut	schlecht, starke Beläge	150	85	40
Vergleichsbeispiel 2	gut	schlecht/ Beläge	159	89	39
Vergleichsbeispiel 3	gut	schlecht/ Beläge	158	90	41
Beispiel 1	gut	gut	195	130	60
Beispiel 2	gut	gut	185	116	43

Alle Folien aus Beispiel 1 und 2 ließen sich mittels Thermodiffusionsdruck gut dekorieren, die  
5 Folien der Vergleichsbeispiele 1 – 3 wurden dabei deformiert. Störende Beläge auf den  
Abzugswalzen wurden bei den Vergleichsbeispielen - vor allem dem Vergleichsbeispiel 1 -  
wiederholt bei längerem Extrudieren beobachtet, nicht dagegen bei den erfindungsgemäßen  
Beispielen.

**Patentansprüche:**

1. Verwendung einer Formmasse, die zu mindestens 50 Gew.-% ein Copolyamid enthält, das aus folgender Monomerkombination aufgebaut ist:

5 a) 65 bis 99 Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem aliphatischen unverzweigten Diamin mit 6 bis 18 C-Atomen und einer aliphatischen unverzweigten Dicarbonsäure mit 6 bis 18 C-Atomen,  
wobei das Gemisch aus Diamin und Dicarbonsäure im Mittel 8 bis 12 C-Atome enthält,  
sowie

10 b) 1 bis 35 Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem cycloaliphatischen Diamin mit 8 bis 20 C-Atomen und einer Dicarbonsäure mit 6 bis 18 C-Atomen,

zur Herstellung eines bedruckbaren oder bedruckten Artikels.

15

2. Verwendung gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Copolyamid einen Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  im Bereich von 180 bis 220 °C besitzt.

20

3. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Schmelzenthalpie des Copolyamids mindestens 30 J/g beträgt.

25

4. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Monomerkombination a) des Copolyamids ausgewählt ist aus der Gruppe Hexamethyldiamin/Sebacinsäure, Hexamethyldiamin/1.12-Dodecandisäure, 1.10-Decamethyldiamin/Sebacinsäure und 1.10-Decamethyldiamin/1.12-Dodecandisäure.

5. Bedruckbarer oder bedruckter Artikel, der die gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 verwendete Formmasse enthält.
6. Artikel gemäß Anspruch 5,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass er eine einschichtige oder mehrschichtige Folie ist.
7. Artikel gemäß Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass er eine Dicke von 0,02 bis 1 mm aufweist.
8. Artikel gemäß einem der Ansprüche 6 und 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er eine oder mehrere weitere untenliegende Schichten enthält, die ausgewählt sind aus  
15 der Gruppe Polyamid-Elastomer, Polyamid, Copolyamid und Haftvermittler.
9. Artikel gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine der untenliegenden Schichten transparent oder deckend eingefärbt ist.  
20
10. Artikel gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er ein Oberbelag für Skier oder Snowboards ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No  
 PCT/EP2005/055854

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 C08G69/26 A61C5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G A63C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/173707 A1 (BECKER BETTINA ET AL) 18 September 2003 (2003-09-18) paragraphs '0034! - '0037!; claim 2	1-10
A	US 2002/179888 A1 (MONTANARI THIBAUT ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) column 1, line 13, paragraphs 33,37,52,55,56; claim 1	1-10
A	GB 1 326 023 A (BP CHEMICALS INTERNATIONAL LTD) 8 August 1973 (1973-08-08) column 3, line 63 - line 72; claim 1; example 4	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2006

Date of mailing of the international search report

16/02/2006

Name and mailing address of the ISA/

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/055854

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003173707 A1	18-09-2003	CA 2420110 A1 DE 10040762 A1 WO 0216472 A1 EP 1311584 A1	28-02-2002 07-03-2002 28-02-2002 21-05-2003
US 2002179888 A1	05-12-2002	CA 2369322 A1 CN 1367203 A EP 1227132 A1 FR 2820141 A1 JP 2002284992 A JP 2004315829 A JP 2005163053 A	26-07-2002 04-09-2002 31-07-2002 02-08-2002 03-10-2002 11-11-2004 23-06-2005
GB 1326023 A	08-08-1973	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
C08G69/26 A61C5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08G A63C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/173707 A1 (BECKER BETTINA ET AL) 18. September 2003 (2003-09-18) Absätze '0034! - '0037!; Anspruch 2	1-10
A	US 2002/179888 A1 (MONTANARI THIBAUT ET AL) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) Spalte 1, Zeile 13, Absätze 33,37,52,55,56; Anspruch 1	1-10
A	GB 1 326 023 A (BP CHEMICALS INTERNATIONAL LTD) 8. August 1973 (1973-08-08) Spalte 3, Zeile 63 - Zeile 72; Anspruch 1; Beispiel 4	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Februar 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/02/2006

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/055854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003173707	A1	18-09-2003	CA	2420110	A1	28-02-2002
			DE	10040762	A1	07-03-2002
			WO	0216472	A1	28-02-2002
			EP	1311584	A1	21-05-2003
US 2002179888	A1	05-12-2002	CA	2369322	A1	26-07-2002
			CN	1367203	A	04-09-2002
			EP	1227132	A1	31-07-2002
			FR	2820141	A1	02-08-2002
			JP	2002284992	A	03-10-2002
			JP	2004315829	A	11-11-2004
			JP	2005163053	A	23-06-2005
GB 1326023	A	08-08-1973	KEINE			